



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C09K 9/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 85/ 05119 (43) Date de publication internationale: 21 novembre 1985 (21.11.85)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH85/00066 (22) Date de dépôt international: 30 avril 1985 (30.04.85) (31) Numéro de la demande prioritaire: 2113/84-1 (32) Date de priorité: 30 avril 1984 (30.04.84) (33) Pays de priorité: CH (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): STIFTUNG, R., E. [CH/CH]; Bellerivestrasse 10, CH-8038 Zürich (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GRÄTZEL, Michael [DE/CH]; SERPONE, Nick [CA/CH]; DUONGHONG, Dung [VN/CH]; Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, 33, avenue de Cour, CH-1015 Lausanne (CH).		(74) Mandataire: KIRKER & CIE S.A.; 14, rue du Mont-Blanc, Case postale 872, CH-1211 Genève 1 (CH). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PROCESS FOR THE SENSITIZATION OF AN OXIDOREDUCTION PHOTOCATALYST, AND PHOTOCATALYST THUS OBTAINED (54) Titre: PROCEDE DE SENSIBILISATION D'UN PHOTO-CATALYSEUR D'OXYDO-REDUCTION ET PHOTO-CATALYSEUR AINSI OBTENU (57) Abstract The sensitization of a semiconductor-based oxidoreduction photocatalyst is carried out by fixing at its surface a colour carrier comprised of a fragment of a transition metal complex such as ruthenium, chromium or iron and of a ligand of the bipyridyl or phenanthrolyl type. The fixing of such a colour carrier results in the displacement of the light absorption band of the photocatalyst towards the visible light. Utilisation of such a catalyst for the photooxidation of aqueous liquids or organic aqueous liquids or for the photodecomposition of aqueous liquids in visible light. (57) Abrégé On effectue la sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxido-réduction à base de semi-conducteur en fixant à sa surface un chromophore constitué d'un fragment d'un complexe d'un métal de transition tel que le ruthénium, le chrome ou le fer et d'un ligand de type bipyridyle ou phénanthrolyle. La fixation d'un tel chromophore a pour effet de déplacer la bande d'absorption lumineuse du photo-catalyseur vers la lumière visible. Utilisation d'un tel catalyseur pour la photo-oxydation de liquides aqueux ou organiques aqueux ou pour la photo-décomposition de liquides aqueux en lumière visible.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

- 1 -

Procédé de sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction et photo-catalyseur ainsi obtenu.

L'invention se rapporte à un procédé de sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur, au photo-catalyseur ainsi obtenu ainsi qu'à l'utilisation dudit photo-catalyseur pour la photo-oxydation de liquides aqueux ou organiques aqueux ou la photo-décomposition de liquides aqueux en lumière visible. Un des buts visés sera la photo-production d'hydrogène. L'objet de la présente invention est défini aux revendications.

Dans les cellules photoélectrochimiques ou dans les systèmes générateurs d'hydrogène par voie photochimique, notamment les systèmes basés sur la conversion de l'énergie solaire, on se heurte présentement au problème du rendement de cette conversion d'énergie. Diverses solutions sont actuellement proposées pour y remédier, telles que la modification de la surface du photo-catalyseur à l'aide de colorants photo-actifs ou le dopage dudit photo-catalyseur à l'aide de substances appropriées.

Afin de résoudre les problèmes du rendement de la conversion de l'énergie solaire dans des applications telles que la photo-décomposition de liquides aqueux, l'intérêt serait de posséder des photo-catalyseurs présentant une bande d'absorption lumineuse dans ou voisine de la lumière visible. Il a été observé qu'en effectuant la complexation d'oxyde de titane (TiO_2) à l'aide d'un complexe de titane et de 8-hydroxyquino-line, on parvenait à sensibiliser les particules d'oxyde de titane de façon à permettre leur emploi en lumière visible, [voir à ce sujet J. Am. Chem. Soc. 105, 5695 (1983)]. L'emploi d'un tel photo-catalyseur est cependant limité par le fait qu'on ne peut pas produire d'oxygène par photo-décomposition de l'eau.

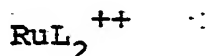
La présente invention a pour but de proposer un photo-catalyseur sensibilisé permettant de générer, avec un rendement

- 2 -

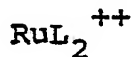
satisfaisant, de l'hydrogène et de l'oxygène par photo-décomposition de liquides aqueux en lumière visible. On y parvient en effectuant la sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur à l'aide du procédé revendiqué.

Il a été en effet découvert, de façon surprenante, qu'en fixant à la surface d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur, tel l'oxyde de titane par exemple, un chromophore constitué d'un fragment d'un complexe d'un métal de transition et d'un ligand de type bipyridyle ou phénanthrolyle, on parvenait à l'effet souhaité.

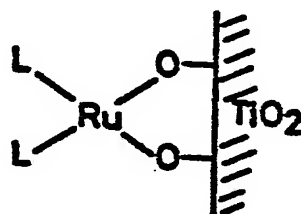
Selon l'invention, ledit chromophore est le plus généralement constitué d'un fragment d'un complexe de ruthénium, de chrome ou de fer, de préférence d'un fragment de complexe de formule



dans laquelle le symbole L représente le ligand di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate. Un tel chromophore est parfaitement stable dans les conditions d'emploi du photo-catalyseur et provoque le déplacement de l'absorption lumineuse du photo-catalyseur au-delà de 600 nm. La stabilité d'un tel chromophore peut s'expliquer par la fixation chimique du fragment de complexe



à la surface des particules d'oxyde de titane, plus précisément par la formation de liaisons Ru-O-Ti comme illustré ci-dessous

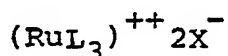


- 3 -

(L = di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate).

Il a été constaté qu'à l'aide d'un photo-catalyseur ainsi sensibilisé, on pouvait obtenir, avec un rendement satisfaisant, de l'hydrogène par irradiation de liquides aqueux ou aqueux organiques à une longueur d'onde comprise entre 590 et 665 nm. De façon tout aussi efficace, on a effectué la photo-décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène respectivement.

Selon l'invention, la sensibilisation du photo-catalyseur s'effectue par fixation du chromophore choisi à la surface du semi-conducteur à l'aide de toute méthode appropriée. Selon une mise en oeuvre préférentielle du procédé de l'invention, on irradie le photo-catalyseur en présence d'une solution aqueuse acide d'un complexe de formule



dans laquelle L est défini comme précédemment et X représente un atome d'halogène, tel le chlore par exemple.

Le catalyseur d'oxydo-réduction à base de TiO_2 peut être avantageusement préparé selon les méthodes décrites dans la littérature; la solution de complexe défini ci-dessus peut être obtenue à partir de produits du commerce.

Pour l'irradiation, on met en suspension la quantité choisie de catalyseur dans une solution aqueuse diluée de complexe, de l'ordre de 0,5 à 5×10^{-4} molaire selon les cas. Si nécessaire, le pH de la solution est ajusté à la valeur prescrite, généralement comprise entre 1 et 3, par addition d'acide. On opère de préférence à un pH voisin de 2, pour une concentration de complexe voisine de $1,5 \times 10^{-4}$ molaire. Avant l'irradiation proprement dite, on procède au dégazage de l'appareillage, par exemple à l'aide d'un gaz inerte tel l'argon. La suspension ainsi préparée est ensuite portée à la température choisie, le

- 4 -

plus généralement comprise entre 50°C et la température d'ébullition : on travaille de préférence à environ 100°C. L'irradiation s'effectue à l'aide des moyens classiques, telle une lampe UV communément utilisée en laboratoire; elle est poursuivie durant le temps nécessaire à la disparition quasi totale du complexe initialement mis en solution, généralement durant 24 heures ou plus.

Le photo-catalyseur ainsi sensibilisé est alors recueilli par filtration ou ultracentrifugation par exemple, purifié et finalement séché selon les techniques usuelles. L'expérience a montré qu'un tel photo-catalyseur demeure stable et actif dans les conditions de son emploi, même pour des périodes de plusieurs semaines.

Selon l'invention, un tel photo-catalyseur sensibilisé peut être avantageusement utilisé pour générer de l'hydrogène gazeux par irradiation de liquides aqueux en lumière visible. A cet effet, on peut par exemple procéder à la photo-oxydation d'un liquide aqueux organique telle une solution aqueuse diluée de triéthanolamine par exemple, le composé organique présent jouant le rôle de donneur d'électron sacrifié.

Un tel catalyseur peut être tout aussi avantageusement utilisé pour la photo-décomposition de liquides aqueux, l'eau distillée par exemple, en oxygène et hydrogène respectivement, par irradiation en lumière visible.

Dans les cas mentionnés ci-dessus, l'irradiation peut être avantageusement effectuée avec une lumière de longueur d'onde supérieure à 400 nm, par exemple de l'ordre de 450 nm, voire 500 nm ou plus. Ladite irradiation s'effectue en outre le plus généralement à la température d'ébullition du liquide aqueux choisi, par exemple dans un appareillage semblable à celui utilisé pour la sensibilisation du photo-catalyseur.

Les exemples ci-après illustreront de façon plus détaillée certaines des mises en oeuvre de l'invention. Lesdits exemples ne sont en aucune façon limitatifs (températures indiquées en degrés centigrades).

- 5 -

Exemple 1Sensibilisation d'un catalyseur d'oxydo-réduction à base d'oxyde de titanea) préparation du catalyseur ($\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$)

matières de départ :

- $(\text{RuL}_3)\text{Cl}_2$ (L = di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate), préparé selon J. Am. Chem. Soc. 105, 5695 (1983)
- TiO_2 (anatase ; contenu en Nb environ 600 ppm ; taille des cristaux primaires 100 Å ; BET 145 m²/g)
- TiCl_4 purifié par distillation sous vide selon J. Am. Chem. Soc. 105, 6547 (1983)

On a premièrement procédé à l'hydrolyse, dans l'eau à 0°, d'une quantité de TiCl_4 en présence de NbCl_5 en quantité calculée pour obtenir un dopage de 0,1 % de Nb. La solution d'hydrolyse (pH 0,5) a ensuite été soumise à dialyse jusqu'à obtention d'un pH 2.

A la solution acide ainsi préparée, on a ensuite ajouté H_2PtCl_6 et RuO_4 respectivement, en quantité calculée pour obtenir une charge des particules de TiO_2 de 0,5 % en Pt et RuO_2 respectivement. La solution résultante a ensuite été évaporée à sec à 60° et conservée durant 24 heures à cette température. A ce stade des opérations, on a observé une décomposition spontanée de RuO_4 en RuO_2 (dépôts noirs).

50 mg du résidu sec ainsi obtenu ont été mis en suspension dans 25 ml d'eau et soumis à une irradiation (lampe au xénon XBO 450 Watt), après dégazéification préalable de la suspension avec de l'argon. La réduction des anions hexachloroplatinate a

- 6 -

été effectuée conformément à la méthode décrite dans J. Am. Chem. Soc. 100, 4318 (1978), l'irradiation étant interrompue après environ 30 min., dès apparition d'hydrogène dans la phase gazeuse.

b) sensibilisation du catalyseur ($\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$)

A la suspension de catalyseur (50mg) obtenue sous lettre a, étendue à 40 ml, on a ajouté le complexe de ruthénium $(\text{RuL}_3)\text{Cl}_2$ en quantité calculée pour obtenir une concentration dudit complexe de $1,5 \times 10^{-4}$ molaire, le pH de la suspension étant ajusté à 2 à l'aide HCl.

Un ballon de 50 ml contenant la suspension résultante a ensuite été connecté à un appareil muni d'un réfrigérant, relié lui-même à un second récipient contenant 30 ml d'eau par l'intermédiaire d'un tube capillaire, l'ensemble étant alors soumis à dégazéification avec de l'argon. La suspension a ensuite été portée à ébullition, sous agitation permanente et irradiée à l'aide d'une lampe au xénon (XBO 450 Watt), munie d'un filtre UV (420 nm) et d'une double paroi avec circulation d'eau.

L'irradiation de la suspension a été maintenue durant 24 heures à la température d'ébullition et les particules de catalyseur sensibilisé récupérées par ultra-centrifugation. Durant l'irradiation, le complexe $(\text{RuL}_3)\text{Cl}_2$ a progressivement disparu de la solution, ce phénomène s'accompagnant d'une coloration intense des particules de $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$. La solution résultante a été caractérisée par son spectre d'absorption UV (voir figure 1) qui confirme la disparition quasi complète de l'absorption typique du complexe $(\text{RuL}_3)\text{Cl}_2$ à 466 nm (concentration inférieure à 5 %). Le maximum d'absorption à 305 nm de ladite solution a été attribué au ligand di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate.

- 7 -

La fixation du chromophore RuL_2^{++} a été éprouvée à l'aide de lavages successifs des particules avec H_2O et du méthanol.

Dans une seconde expérience, l'irradiation d'une suspension de 25 mg de catalyseur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ dans 40 ml d'eau (pH2) a été poursuivie durant 36 heures à 100°C . Les particules de catalyseur sensibilisé ont ensuite été filtrées, lavées avec H_2O , séchées à l'air et le catalyseur ainsi purifié caractérisé par son spectre de réflexion (figure 2). Ce spectre se caractérise par un maximum d'absorption à 480 nm suivi d'une queue se poursuivant au-delà de 600 nm. Cette absorption caractéristique a été attribuée au chromophore RuL_2^{++} , lié chimiquement aux particules de TiO_2 comme illustré plus haut.

Exemple 2

Utilisation d'un catalyseur d'oxydo-réduction sensibilisé pour la photo-réduction de l'eau

5 ml d'une solution 10^{-2} molaire de triéthanolamine dans l'eau (pH10) ont été irradiés à 25° dans un appareil tel que décrit à l'exemple 1, en présence de 10 mg de catalyseur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ sensibilisé à l'aide de RuL_2^{++} : irradiation à λ supérieur à 405 nm - lampe au xénon XBO 450 Watt (intensité $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$). On a ainsi généré de l'hydrogène gazeux à raison de 0,93 ml/h.

On a observé un abaissement de 20 % du rendement en hydrogène gazeux lors de l'emploi d'un filtre UV de 465 nm. En irradiant à λ supérieur à 590 nm, l'hydrogène gazeux a été généré à raison de 50 $\mu\text{l}/\text{h}$.

- 8 -

Exemple 3Utilisation d'un catalyseur d'oxydo-réduction sensibilisé pour la photo-décomposition de l'eau

Une suspension de 50 mg de catalyseur $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{RuO}_2$ sensibilisé à l'aide de RuL_2^{++} dans 40 ml d'eau (pH2) a été irradiée à 100 ° dans un appareil tel que décrit à l'exemple 1 : λ supérieur à 420 nm. La génération d'hydrogène gazeux s'est effectuée initialement à raison de 30 $\mu\text{l}/\text{h}$, conduisant à un volume de 400 μl après 20 heures d'irradiation.

L'analyse, par chromatographie, du gaz en cours d'irradiation (échantillon de 400 μl prélevé après 12 heures) a montré que l'on était en présence d'un mélange gazeux H_2/O_2 dans un rapport quasi stoechiométrique : 240 μl (± 20) H_2 et 120 μl (± 10) O_2 , le solde étant attribué à la correction due à la présence d'air.

Il a été en outre observé que le catalyseur sensibilisé demeurerait actif après avoir été irradié durant plus de 2 semaines à 100 ° dans des conditions telles que décrites ci-dessus.

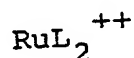
- 9 -

REVENDICATIONS

1. Photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il comporte à sa surface un chromophore constitué d'un fragment d'un complexe d'un métal de transition et d'un ligand de type bipyridyle ou phénanthrolyle.

2. Photo-catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit catalyseur est à base d'oxyde de titane et que le chromophore est constitué d'un fragment d'un complexe de ruthénium, de chrome ou de fer.

3. Photo-catalyseur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit chromophore est constitué d'un fragment de complexe de formule

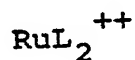


dans laquelle le symbole L représente le ligand di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate.

4. Procédé de sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur, caractérisé en ce que l'on fixe à sa surface un chromophore constitué d'un fragment d'un complexe d'un métal de transition et d'un ligand de type bipyridyle ou phénanthrolyle provoquant un déplacement de la bande d'absorption lumineuse du catalyseur vers la lumière visible.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur est à base d'oxyde de titane et le chromophore est constitué d'un fragment d'un complexe de ruthénium, de chrome ou de fer.

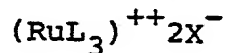
6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que ledit chromophore est constitué d'un fragment de complexe de formule



- 10 -

dans laquelle le symbole L représente le ligand di-isopropyl-2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on irradie le photo-catalyseur en présence d'une solution aqueuse acide d'un complexe de formule



dans laquelle le symbole L est défini à la revendication 6 et X représente un atome d'halogène.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'irradiation s'effectue à une température comprise entre 50°C et la température d'ébullition de la solution de complexe et que ladite solution possède un pH compris entre 1 et 3.

9. Utilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction selon l'une des revendications 1 à 3 pour la photo-oxydation de liquides aqueux ou organiques aqueux en lumière visible.

10. Utilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction selon l'une des revendications 1 à 3 pour la photo-décomposition de liquides aqueux en lumière visible.

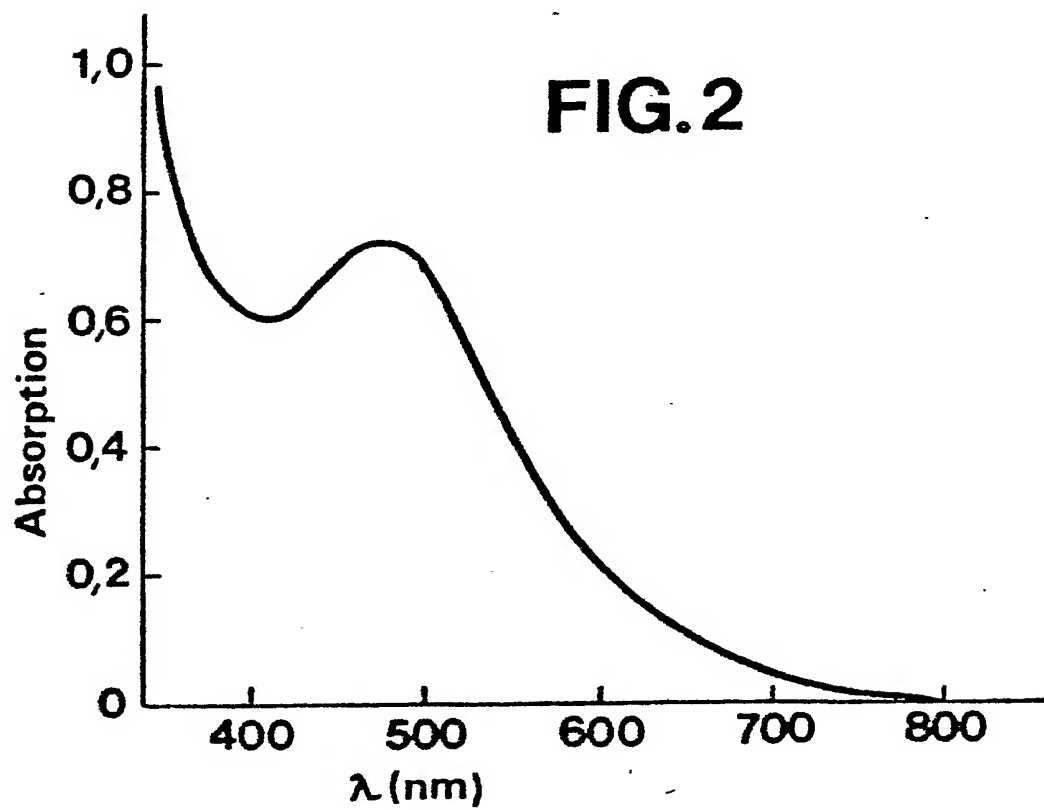
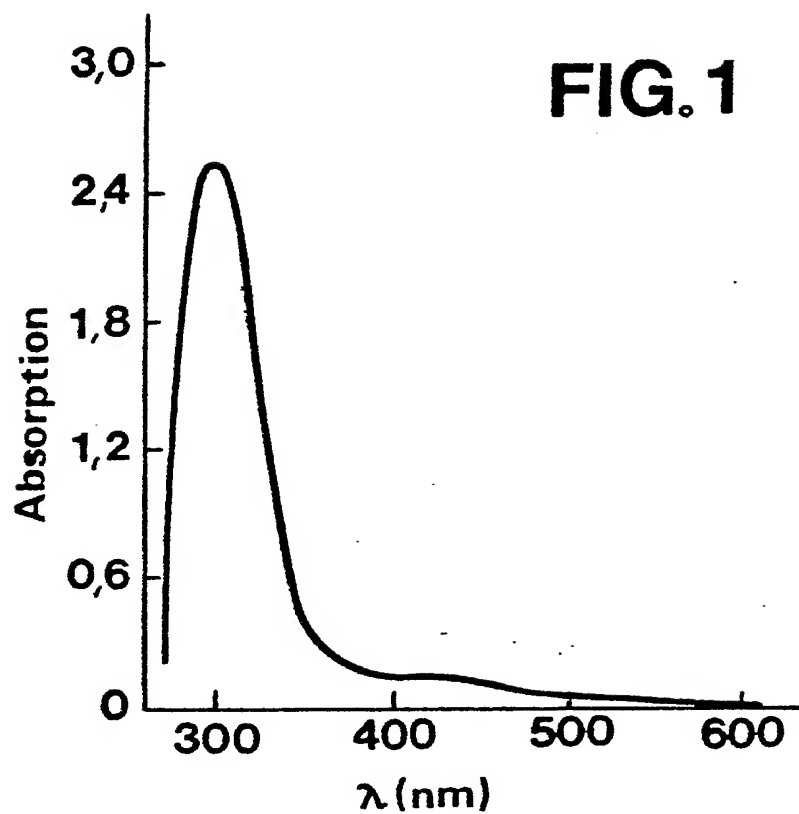
- 11 -

ABREGE

On effectue la sensibilisation d'un photo-catalyseur d'oxydo-réduction à base de semi-conducteur en fixant à sa surface un chromophore constitué d'un fragment d'un complexe d'un métal de transition tel que le ruthénium, le chrome ou le fer et d'un ligand de type bipyridyle ou phénanthrolyle. La fixation d'un tel chromophore a pour effet de déplacer la bande d'absorption lumineuse du photo-catalyseur vers la lumière visible. Utilisation d'un tel catalyseur pour la photo-oxydation de liquides aqueux ou organiques aqueux ou pour la photo - décomposition de liquides aqueux en lumière visible.

(Figure 2)

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 85/00066

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁴ C 09 K 9/02								
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center;">Minimum Documentation Searched ⁶</div> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="width: 30%;">Classification System</th> <th style="width: 70%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td>Int.Cl.⁴</td> <td>C 09 K 9/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁶</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁴	C 09 K 9/00		
Classification System	Classification Symbols							
Int.Cl. ⁴	C 09 K 9/00							
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category ⁸</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹⁸ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹⁹</th> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 4018508 (M.J. McDERMOTT et al.) 19 April 1977, see claims 1-17 -----</td> <td>1</td> </tr> </table>			Category ⁸	Citation of Document, ¹⁸ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁹	A	US, A, 4018508 (M.J. McDERMOTT et al.) 19 April 1977, see claims 1-17 -----	1
Category ⁸	Citation of Document, ¹⁸ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁹						
A	US, A, 4018508 (M.J. McDERMOTT et al.) 19 April 1977, see claims 1-17 -----	1						
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>⁵ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>								
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² 29 July 1985 (29.07.85) </td> <td style="width: 50%;"> Date of Mailing of this International Search Report ² 27 August 1985 (27.08.85) </td> </tr> <tr> <td> International Searching Authority ¹ European Patent Office </td> <td> Signature of Authorized Officer ¹⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² 29 July 1985 (29.07.85)	Date of Mailing of this International Search Report ² 27 August 1985 (27.08.85)	International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ¹⁰		
Date of the Actual Completion of the International Search ² 29 July 1985 (29.07.85)	Date of Mailing of this International Search Report ² 27 August 1985 (27.08.85)							
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ¹⁰							

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/CH 85/00066 (SA 9411)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/08/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4018508	19/04/77	NL-A- 7503067	17/09/75
		DE-A- 2511314	18/09/75
		GB-A- 1506560	05/04/78
		CA-A- 1025986	07/02/78
		CH-A- 608895	31/01/79
		JP-A- 50136000	28/10/75

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/CH 85/00066

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : C 09 K 9/02		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	C 09 K 9/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	US, A, 4018508 (M.J. McDERMOTT et al.) 19 avril 1977, voir revendications 1-17 <div style="text-align: center;">-----</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">29 juillet 1985</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">27 AOÛT 1985</div>	
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: right;">G.L.M. Kruggenberg</div>	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/CH 85/00066 (SA 9411)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15/08/85

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
US-A- 4018508	19/04/77	NL-A- 7503067	17/09/75
		DE-A- 2511314	18/09/75
		GB-A- 1506560	05/04/78
		CA-A- 1025986	07/02/78
		CH-A- 608895	31/01/79
		JP-A- 50136000	28/10/75